ÜBER

ISOMERE NITROBENZANILIDE

UND

DESOXYBENZOYLDIAMIN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

AN DER

UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

VON

CARL STÖVER

AUS

HAMELN.

OSTERWIECK A./HARZ,
BUCHDRUCKEREI VON A. W. ZICKFELDT.
1874.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Hübner unternommen.

Für die gütige Unterstützung bei dieser Arbeit sei es mir hier erlaubt, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Hübner, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544702_0062

Einleitung.

Vorliegende Arbeit hatte ursprünglich den Zweck, über die von Hübner und Retschy aufgefundene und in der Dissertation vonRetschy beschriebene Base $C_{13}H_{10}N_2$ näheren Aufschluss zu verschaffen.

Die Darstellung der genannten Base führte zu der Auffindung von zwei isomeren Nitrobenzaniliden. Dadurch erweiterte sich meine Aufgabe bedeutend, da sich an diese Beobachtung folgende wichtige Fragen knüpfen.

Man hat bisher die Bestimmung der gegenseitigen Lage der Bestandtheile im Benzol wesentlich auf die Ansicht gestützt, dass die chemisch entgegengesetzten Gruppen, z. B. die positive Amidogruppe und die negative Nitrogruppe sich anziehen, also benachbarte Wasserstoffatome vertreten. Und zwar ist die Anziehung dieser chemisch entgegengesetzten Gruppen so stark, dass man die Amidogruppen säuren, d. h. weniger positiv machen muss, indem man die Acetyl- oder Benzoylgruppe für ein Wasserstoffatom in dieselbe einführt, um nicht eine vollständige Zerstörung der Verbindung durch die Salpetersäure herbei zu führen.

Daher nahm man ganz allgemein an, dass in der Verbindung, welche aus Acetanilid und Salpetersäure allein (nach den vorliegenden Beobachtungen) entsteht, die in das Benzol eingeführten Gruppen benachbart gestellt seien und demnach auch das aus dieser Verbindung entstehende Diamidobenzol die s. g. Orthoverbindung sei.

Also:

$$C_6 H_4 H NH CO CH_3 + NO_2 OH = C_6 H_4 NO_2 HN CO CH_3 + H_2 O$$

Dieses mit Kalilauge und Wasserstoff behandelt = $C_6 H_4 NH_2 NH_2$.

Nun zeigen meine Versuche, dass das dem Acetanilid genau entsprechende Benzanilid in Salpetersäure eingetragen zwei Nitrobenzanilide giebt und dass das höher schmelzende, in Alkohol weniger lösliche Nitrobenzanilid dasselbe Diamidobenzol liefert, wie die bisher Orthonitracetanilid genannte Verbindung.

Der Beweis, dass das in angeführter Art gebildete Nitracetanilid und Nitrobenzanilid s. g. Orthoverbindungen seien, hört mit dieser Beobachtung auf gültig zu sein, da sich zwei Nitrobenzanilide unter den angeführten Umständen bilden, daher man zwei Diamidoverbindungen sich gleichzeitig bilden sieht und nicht mehr weiss, bei welcher die anziehende Wirkung der Nitro- und Amidogruppe für die benachbarte Stellung dieser Gruppen massgebend war. Die für die Bestimmung der Stellung dieser Gruppen benutzte Annahme reicht also nicht mehr aus, da sich bei der Bildung dieser Verbindungen verschiedene Einflüsse geltend machen.

Die früher als Ortho-amidoacetanilid und -amidobenzanilid betrachteten Verbindungen zeigen durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol, durch ihre Schwerschmelzbarkeit

und in der geringen Neigung der gegenseitigen Beeinflussung ihrer in ihrem Benzolkohlenwasserstoff angeführten Gruppen bei gewissen Umwandlungen, im Gegensatz zu der üblichen Annahme die Natur von Paraverbindungen.

Dagegen spricht die grosse Löslichkeit, der niedrig gelegene Schmelzpunkt und die grosse gegenseitige Beeinflussung der Gruppen in dem neu entdeckten Nitrobenzanilid dafür, dass dies die Orthoverbindung ist.

Nach meinem Versuche ist demnach die Einwirkung der Salpetersäure auf das Benzanilid folgende:

Es entsteht gleichzeitig

I. $C_6H_4H\,NH\,CO\,C_6H_5$ + $NO_2\,OH$ =

II. $C_6H_2HH_2\,NH\,CO\,C_6H_5$ + $NO_2\,OH$ =

$C_6H_4\,NO_2\,NH\,CO\,C_6H_5$ = Orthonitrobenzanilid. Schmpt. 94—95° C.

$2H_2O$ +

$C_6H_2\,NO_2\,H_2\,NH\,CO\,C_6H_5$ Paranitrobenzanilid. Schmpt. 199° C.

$C_6H_4\,NO_2\,NH\,CO\,C_6H_5$ giebt mit KOH =
$[C_6H_5\,COOK]$ + $C_6H_4\,NO_2\,NH_2$ giebt mit 6 H =
$C_6H_4\,NH_2\,NH_2$ = Orthodiamidobenzol
Schmpt. = 102° C.

Dagegen giebt $C_6H_2\,NO_2\,H_2\,NH\,CO\,C_6H_5$ unter gleichen Verhältnissen = $C_6H_2\,NH_2\,H_2\,NH_2$ = Paradiamidobenzol, Schmpt. = 140° C., und diese Paraverbindung ist dieselbe Verbindung, die aus dem bekannten Nitracetanilid aus Acetanilid und Salpetersäure gebildet werden kann.

Diese Entwickelungen wird der erste Theil dieser Untersuchungen begründen, während der zweite Theil sich mit der Erforschung der nur aus dem Orthonitrobenzanilid

entstehenden Base befassen wird. Ich habe mich im Allgemeinen bei der Darstellung der Benzanilidabkömmlinge nach den Angaben Retschys gerichtet, füge jedoch die Darstellungsweise noch einmal hier an, da dieselbe durch das Auftreten der nun beobachteten isomeren Verbindungen etwas modificirt wird.

Darstellung des Benzanilids und der Nitrobenzanilide.

Benzoesäure und Anilin wurden in molecularen Verhältnissen zwei Tage lang auf dem Luftbade gekocht. Das entstandene Benzanilid, $C_6H_5NHC_6H_5CO$, wurde in Alkohol gelöst, aus welchem es in grossen Blättern krystallisirte, welche den Schmpt. 163° zeigten.

Das vollkommen trockne Benzanilid wurde nitrirt, indem es in ein Gemisch von einem Theil gewöhnlicher und drei Theilen rauchender Salpetersäure eingetragen wurde.

Die Reaction geht ziemlich heftig vor sich. Das Eintragen des Benzanilides musste sehr langsam geschehen und der Kolben, in dem die Nitrirung vorgenommen wurde, durch Eiswasser gekühlt werden.

Ich habe später bei sehr warmen Wetter Benzanitril nitrirt, aber nur eine sehr geringe Ausbeute an demjenigen Nitrobenzanilid erhalten, welches mit Wasserstoff die Base $C_{13}H_{10}N_2$ liefert.

Nachdem die Säure etwa fünfzehn Minuten eingewirkt, wurde durch kaltes Wasser ein gelber, senfkörnerartiger Körper ausgefällt. Er wurde abfiltrirt und nach dem Auswaschen in Alkohol gelöst.

Schon beim Lösen dieser rohen Masse war eine Verschiedenheit zu bemerken. Während sich schon in der Kälte ein grosser Theil in Alkohol mit tiefrother Farbe löste, verblieb ein fast weisser Rückstand beim Kochen zurück, der erst durch Zusatz von vielem Alkohol gelöst werden konnte.

Paranitrobenzanilid.

(früher Ortho).

$C_6 H_2 NO_2 H_2 NH CO C_6 H_5$

Aus der alkoholischen Lösung des durch Wasser ausgefällten Nitrokörpers krystallisirten beim Erkalten kurze, dicke Nadeln, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol den unveränderlichen Schmpt. 199° zeigten. Die Krystalle sind stets etwas gelb gefärbt, und diese Farbe bleibt auch beim öfteren Umkrystallisiren.

Ganz farblose Krystalle erhält man, wenn man die rohe Masse erst mit einer ungenügenden Menge Alkohol kocht, die Lösung abgiesst und abermals mit Alkohol auszieht, bis die Farbe der Lösung nur noch schwach gelblich geworden ist.

Das Paranitrobenzanilid ist schwer löslich in heissem, fast unlöslich in kaltem Alkohol. Aus verdünnten Lösungen krystallisirt es in kurzen, farblosen Prismen. Im Wasser, im heissen wie im kalten, ist es unlöslich.

Verbrennung.

0,2655 Gramm Substanz gaben 0,6236 Gr., CO_2 entsprechend 0,170073 Gr. C oder 64,06 Proc.

0,1058 Gramm Wasser entsprechend 0,011755 Gr. H oder 4,43 Proc.

Stickstoffbestimmung.

0,2354 Gramm Substanz lieferten bei 13° C. und 745 Mm. Druck 24 CC. Stickgas, entsprechend 0,027785 Grm. N oder 11,803 Procent.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{13}	= 156 = 64,46	Proc.	64,06 Proc.
H_{10}	= 10 = 4,13	„	4,43 „
N_2	= 28 = 11,57	„	11,803 „
O_3	= 48 = 19,83	„	—
	242 = 99,99		

Das Filtrat vom Paranitrobenzanilid wurde durch Abdestilliren des Alkohols concentrirt. Aus demselben krystallisirten beim Erkalten lange, gelbliche Nadeln in grosser Menge. Sie wurden abfiltrirt und zeigten den Schmpt. 90°.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wurde dieser Schmelzpunkt unbestimmt, so dass er schliesslich zwischen 90° bis 135° schwankte und durch fünfmaliges Umkrystallisiren durchaus nicht verbessert wurde.

Da ich vorläufig annehmen musste, dass das eben beschriebene Nitrobenzanilid das gesuchte sei, wenn auch Retschy den Schmpt. desselben bei 182° angiebt, so wurde dieser reine Körper in ein Gemisch von Zinn und Salzsäure getragen und einer kräftigen Wasserstoffeinwirkung ausgesetzt.

Nach dem Erkalten hatten sich farblose Krystalle ausgeschieden. Sie wurden mit heissem Wasser gelöst, vom Zinn abgegossen und die Lösung auf dem Wasserbadefast zur Trockne gebracht. Dabei machte sich ein starker Geruch nach Benzoesäure bemerkbar. Es wurde vorläufig keine Rücksicht auf diese Erscheinung genommen, sondern nach Entfernung der Salzsäure in vielem Wasser gelöst und der Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt.

Nach der Concentration der zinnfreien Lösung auf dem Wasserbade, welche dabei eine tiefviolette Farbe annahm, erhielt ich schwach violett gefärbte Krystalle, welche muthmasslich das salzsaure Salz des früheren Orthodiamidobenzols waren, da sich auf Zusatz von kohlensaurem Natrium zur concentrirten Lösung kleine farblose Blättchen ausschieden, welche den Schmpt. 140° zeigten.

Der benzoylirte Amidokörper war demnach durch Abspaltung von Benzoesäure in ein Diamidobenzol übergegangen.

Da ich glaubte, dass die Gegenwart der überschüssigen Salzsäure diese Abspaltung bewirke, so versuchte ich jetzt, nach dem Amidiren einer zweiten Portion Paranitrobenzanilids, das gebildete Zinndoppelsalz durch kohlensaures Natrium zu zersetzen, den Niederschlag mit heissem Alkohol auszuziehen und so das Abdampfen zu vermeiden. Allein dieser Versuch scheiterte an der Leichtlöslichkeit des gesuchten Körpers in concentrirten Salzlösungen.

Da ich das zwischen 90—135° schmelzende Nitroproduct durch Umkrystallisiren nicht reinigen konnte, so versuchte ich ebenfalls die Amidirung desselben in der Hoffnung, dass die Producte derselben eher eine Trennung ermöglichen würden. Ich amidirte wie früher mit Zinn und Salzsäure, schliesslich unter starkem Kochen.

Um die Salzsäure nicht erst durch Abdampfen entfernen zu müssen liess ich, unterstützt von Kälte, das gebildete Zinndoppelsalz auskrystallisiren, filtrirte durch Asbest, presste die Salzsäure möglichst ab und löste in vielem Wasser, um das Zinn mit Schwefelwasserstoff auszufüllen.

Nachdem ich erwärmt, filtrirte ich vom Schwefelzinn ab und dampfte das Filtrat auf dem Wasserbade ein. Auch jetzt trat wieder ein Geruch nach Benzoesäure auf. Dieselbe schied sich nach dem Erkalten in grossen Flocken ab. Sie wurde abfiltrirt und weiter eingedampft. Die vorher wasserhelle Lösung nahm allmählig eine rothbraune Farbe an.

Als etwa die Hälfte der Flüssigkeit verdampft war, liess ich erkalten. Nach kurzer Zeit schieden sich lange, concentrisch gruppirte Nadeln aus. Sie wurden abfiltrirt und mit kohlensaurem Natrium eine Base ausgefällt, deren Eigenschaften die der Base $C_{13}H_{10}N_2$ waren. Schmpt. über 255° C.

Nachdem jetzt das Vorhandensein dieser Base constatirt war, so musste sich ebenfalls noch ein Diamidobenzol in der Mutterlauge nachweisen lassen, welches wieder durch Abspaltung von Benzoesäure aus dem benzoylirten Diamidobenzol entstanden sein musste.

Als daher das salzsaure Salz der Base $C_{13}H_{10}N_2$ ganz auskrystallisirt war, fand sich in der letzten Mutterlauge wieder das salzsaure Salz des Diamidobenzols vom Schmpt. 140° C.

Ich durfte jetzt vermuthen, dass die im Filtrat vom Paranitrobenzanilid gefundenen schönen Krystalle ein Gemisch von zwei isomeren Nitrobenzaniliden seien, von denen das eine, das Paranitrobenzanilid, Schmpt. 199°, vermuthlich nur das sehr leicht zersetzliche Monobenzodiamidobenzol, das zweite, noch unbekannte Nitrobenzanilid jedoch die Base $C_{13}H_{10}N_2$ beim Amidiren liefere.

Diese Voraussetzung ist durch nachfolgende Untersuchung vollständig bestätigt worden.

Paraamidobenzanilid.

(früher Ortho-).

$C_6H_2NH_2H_2NHCOC_6H_5$

aus Para-Nitrobenzanilid und Wasserstoff.

Der zuerst gemachte Versuch, aus dem Paranitrobenzanilid ein benzoylirtes Diamidobenzol zu erhalten, schei-

terte an der Gegenwart überschüssiger Salzsäure, wodurch Benzoesäure abgespalten wurde.

Ich konnte sodann aber auch nicht wissen, ob die gefundene Base $C_{13}H_{10}N_2$ in der That nur vom noch unbekannten Nitrobenzanilide abstamme, ob nicht auch, wenn letzteres der Fall, vom Paranitrobenzanilid eine Base von gleicher Zusammensetzung auf demselben Wege zu erhalten sei, oder ob nur das leicht zersetzliche Paraamidobenzanilid entstehe.

Ich amidirte Paranitrobenzanilid eine Stunde lang sehr kräftig, liess das Zinndoppelsalz auskrystallisiren, presste die Salzsäure durch Asbest ab, löste in heissem Wasser und fällte das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus.

Die vollkommen zinnfreie Lösung dampfte ich auf dem Wasserbade soweit ein, bis dieselbe sich eben violett zu färben begann. Nach dem Erkalten hatten sich perlmutterglänzende Blätter ausgeschieden. Sie wurden abfiltrirt und weiter eingedampft. Die Lösung färbte sich bald tiefviolett. Es scheint eine geringe Oxydation diese Färbung zu bewirken, denn beim Einleiten von Schwefelwasserstoff verschwindet sie.

Nach stärkerer Concentration schieden sich beim Erkalten wieder blättrige Krystalle in reichlicher Menge ab.

Aus dem durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigten salzsaurem Salze wurde die freie Base durch kohlensaures Natrium in zarten, farblosen Blättchen abgeschieden. Sie ist schwer löslich in Wasser, leichter in überschüssigen kohlensauren Alkalien. Sie ist leicht löslich in Alkohol, aus welchem sie in farblosen Blättchen krystallisirt. Schmpt. 128° C.

Salzsaures Salz.

$C_6H_2NH_2H_2NHCOC_6H_5.HCl.$

Dasselbe ist ziemlich schwer in heissem Wasser löslich und krystallisirt daraus in grossen, perlmutterglänzenden Blättern.

Chlorbestimmung.

0,5166 Gramm Substanz lieferten 0,2975 Gramm Chlorsilber entsprechend 0,0736 Gramm Cl. oder 14,247 Proc.

	Berechnet.		Gefunden.
$C_6H_4NH_2NHCOC_6H_5H$	= 213	= 85,72 Proc.	—
Cl	= 35,5	= 14,28 „	14,247.
	248,5	100,00	

Diese Analyse zeigte, dass auf dem angegebenen Wege nur ein Paramidobenzanilid, nicht aber eine isomere Base $C_{13}H_{10}N_2$ zu erhalten sei. Die Leichtigkeit, mit welcher letztere sich aus dem noch unbekannten, isomeren Nitrobenzanilid durch Verknüpfung der Seitenketten bildet, zeigt, dass diesem die Orthostellung zukommt, wie in der Einleitung gesagt ist.

Um nähere Aufschlüsse darüber zu erhalten, welches Nitroanilin und Diamidobenzol diesem Nitrobenzanilid zu Grunde läge, stellte ich folgende Versuche an:

Paranitroanilin

$C_6H_2NO_2H_2NH_2$ aus

Paranitrobenzanilid (Schmpt. 199°).

Paranitrobenzanilid wurde mit mässig verdünnter Kalilauge mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht.

Nach dem Erkalten der Lösung krytallisirten lange, gelbe Nadeln aus, die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wurden und nun den unveränderlichen Schmpt. 146° zeigten. Alle Eigenschaften dieses Nitroanilins entsprechen denen des von Arppe entdeckten früheren Orthonitroanilins.

In den meisten Lehrbüchern ist der Schmelzpunkt bei 141° angegeben, doch ist schon von Walker und Zincke (Berl. Berichte 1872. S. 115) darauf hingewiesen, dass diese Angabe unrichtig ist.

Paradiamidobenzol.

$C_6 H_2 NH_2 H_2 NH_2$.

Paramidobenzanilid wurde mit mässig concentrirter Kalilauge mehrere Stunden gekocht.

Nach vollendeter Reaction, die man leicht an der Löslichkeit der neu gebildeten Verbindung erkennt, wurde die alkalische Lösung durch Schütteln mit Aether vom Diamidobenzol befreit und der aetherische Auszug zur Trockne verdunstet. Der röthlich gefärbte, krystallinische Rückstand zeigte den Schmpt. 140° C., war mithin Paradiamidobenzol (früher Ortho-).

Salzsaures Salz.

$C_6 H_2 NH_2 H_2 NH_2 . 2 HCl$.

Dasselbe wurde durch Lösen des Paradiamidobenzols in verdünnter Salzsäure dargestellt. Es krystallisirt aus Wasser, in welchem es sehr leicht löslich ist, in farblosen, grossen Tafeln.

Chlorbestimmung.

0,1129 Gramm Substanz gaben 0,1779 Gr. Chlorsilber, entsprechend 0,04401 Gr. Cl. oder 38,98 Proc.

	Berechnet.			Gefunden.
$C_6 H_4 (NH_2)_2 HH$	= 110	= 60,78	Proc.	—
Cl_2	= 71	= 39,22	„	38,98 Proc.
	181	100,00		

Orthonitrobenzanilid

(früher Meta-)

$C_6 H_4 NO_2 NH CO C_6 H_5$ (Schmpt. 94°).

Wie früher erwähnt, war das reine Orthonitrobenzanilid durch Umkrystallisiren des bei 90°—135° C. schmelzenden Krystallgemisches, welches aus der Mutterlauge vom Paranitrobenzanilid erhalten war, aus Alkohol nicht zu erhalten, dass es zugegen war, bewies die Entstehung der Base $C_{13} H_{10} N_2$.

In dem Chloroform wurde jetzt ein Mittel gefunden, durch welches das Nitrobenzanilid rein zu erhalten war.

In demselben löste sich das beschriebene Krystallgemisch leicht in der Wärme. Beim Erkalten schied sich nur Paranitrobenzanilid aus, welches durch den Schmpt. 199° erkannt wurde.

Die Mutterlauge wurde zur Trockne verdunstet und der Rückstand in Alkohol gelöst. Aus demselben krystallisirte zuerst noch Paranitrobenzanilid, später jedoch Orthonitrobenzanilid in langen, gelben, seidenglänzenden Nadeln aus. Dieselben zeigten nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol den unveränderlichen Schmpt. 94°—95° C.

Noch besser ging die Trennung durch Chloroform wenn das trockne Krystallgemisch kalt mit demselben übergossen und rasch filtrirt wurde. Dabei wird nur das Orthonitrobenzanilid vom Chloroform aufgenommen, während die Paraverbindung zurückbleibt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt werden kann.

Das Orthonitrobenzanilid ist sehr leicht in kochendem Alkohol löslich, aus welchem es bei möglichster Concentration der Lösung zuerst in kleinen Warzen, nachher in langen, gelben, zu Bündeln vereinigten Nadeln krystallisirt.

In Aether ist es sehr leicht löslich, in Chloroform zerfliesslich, im heissen und kalten Wasser ist es unlöslich.

Ist das Orthonitrobenzanilid durch sehr wenig Paraverbindung verunreinigt, so krystallisirt es aus der alkoholischen Lösung in kleinen, gelben Blättchen.

Verbrennung.

0,1363 Gramm Substanz ergaben 0,321 Gr. CO_2 entsprechend 0,087546 Gr. C. oder 64,23 Proc.

0,0538 Gramm H_2O entsprechend 0,00598 Gr. H oder 4,387 Proc.

Stickstoffbestimmung.

0,2073 Gramm Substanz ergaben 21 CC N bei 737 mm. Druck und 12° C. = 0,0241553 Gramm N oder 11,65 Proc.

	Berechnet.		Gefunden.	
C_{13} =	156 =	64,46 Proc.	64,23	Proc.
H_{10} =	10 =	4,13 „	4,387	„
N_2 =	28 =	11,57 „	11,65	„
O_3 =	48 =	19,83 „	—	„
	242	99,99		

Die Verbrennung beider Nitrobenzanilide wird sehr erschwert durch die Destillation derselben unter die kältere Seite der Glasröhre. Es hinterbleibt sehr leicht ein starker Rückstand von Kohle, der nur durch sehr langes, starkes Erhitzen im Sauerstoffstrom zu oxydiren ist.

Orthoamidobenzanilid.

$C_6H_4NH_2NHCOC_6H_5$.

Diese Verbindung lässt sich nur aus Orthodiamidobenzol mit Benzoylchlorid bilden. Ich habe diesen Ver-

such nicht ausgeführt und will daher hier nur anführen, dass diese Verbindung durch Orthonitrobenzanilid und freiwerdenden Wasserstoff sich nicht bilden lässt.

Das dieser Reihe angehörende Nitroanilin und Diamidobenzol wurde auf folgende Weise dargestellt:

Orthonitroanilin (früher Meta-)

$C_6 H_4 NO_2 NH_2$.

Orthonitrobenzanilid wurde durch Kalilauge leicht in Nitroanilin übergeführt, welches sich schon in der Wärme in langen, gelben Nadeln ausschied.

Sie wurden durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und schmolzen bei 66° C.

Es ist ziemlich leicht in heissem Wasser löslich, leicht flüchtig mit den Wasserdämpfen, sehr leicht löslich in Aether, mit welchem daher der Rest aus der ersten, alkalischen Mutterlauge leicht ausgezogen werden kann. Die wässerige Lösung ist selbst bei ziemlich starker Verdünnung noch intensiv gelbfärbend.

Die concentrirte, wässerige Lösung trübt sich beim Erkalten durch Ausscheidung kleiner Oeltröpfchen, welche sich später plötzlich in feine, gelbe Nadeln verwandeln.

Alle diese Eigenschaften sprechen für die Identität dieses Nitroanilins mit dem von Walker und Zincke (Berl. Ber. 1872. S. 114) beschriebenen früheren Metanitroanilin.

Orthodiamidobenzol

(früher Meta-)

$C_6 H_5 NH_2 NH_2$.

Orthonitroanilin wurde in ein Gemisch von Zinn und Salzsäure getragen und längere Zeit einer kräftigen Wasserstoffeinwirkung ausgesetzt.

Nach beendigter Reaction wurde vom Zinn abgegossen, die überschüssige Salzsäure durch Abdampfen auf dem Wasserbade zur Trockne entfernt und nach dem Lösen im Wasser das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt.

Nachdem vom Schwefelzinn filtrirt war, wurde das Filtrat auf dem Wasserbade auf ein sehr geringes Volumen eingedampft, wobei die anfangs farblose Lösung eine tief gelbbraune Farbe annahm.

Nach längerem Stehenlassen waren lange, vierseitige Prismen auskrystallisirt, die zu einer grossen Tafel zusammengewachsen waren. Sie waren tiefrothbraun gefärbt, an den Kanten durchsichtig.

Aus der gesättigten Lösung dieses durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure gereinigten salzsauren Salzes wurde die freie Base durch verdünnte Kalilauge in perlmutterglänzenden, schwach gelblich gefärbten Blättchen abgeschieden.

Durch Schütteln mit Chloroform wurden sie leicht von diesem aufgenommen und die Chloroformlösung mittelst einer Pipette unter der wässerigen Lösung weggenommen. Nachdem so lange mit Chloroform ausgezogen war, als noch eine Färbung erfolgte, wurde filtrirt und die klare, etwas gelbbraun gefärbte Lösung der freiwilligen Verdunstung unter Abschlusse des Lichtes überlassen.

Nach dem vollständigen Verdunsten des Chloroforms hinterblieben glänzende, durchsichtige, anscheinend quadratische Tafeln, welche fast farblos waren. Sie zeigten wiederholt und nach wiederholtem Umkrystallisiren den unveränderlichen Schmelzpunkt 102° C.

Die Base ist ziemlich schwer im Wasser löslich, sehr leicht löslich in Chloroform. Ihre Lösungen werden durch das Licht rasch braun gefärbt.

Salzsaures Salz.

$C_6H_4NH_2NH_2.2HCl$.

Dasselbe krystallisirt aus Wasser in vierseitigen Prismen, welche zu Tafeln zusammengewachsen sind. Es ist leicht löslich im Wasser.

Chlorbestimmung.

0,1273 Gramm Substanz lieferten 0,2013 Gramm Chlorsilber entsprechend 0,0498 Gr. Cl. oder 39,12 Proc.

	Berechnet.		Gefunden.
$C_6H_4(NH_2)_2H_2$	= 110	= 60,78 Proc.	—
Cl_2	= 71	= 39,22 „	39,12
	181	100,00	

Wenngleich der Schmelzpunkt des hier aufgefundenen Diamidobenzols um 3° C. von dem Griess'schen differirt, so muss es doch mit demselben identisch sein, da die übrigen möglichen Diamidobenzole bedeutend andere Schmelzpunkte zeigen.

Der von mir wiederholt bestätigte Schmelzpunkt des häufig umkrystallisirten, fast farblosen, in grossen Tafeln krystallisirten Diamids wird daher der richtigere sein.

Es ist aber oft genug darauf hingewiesen, dass wir uns hauptsächlich nur auf die Unveränderlichkeit des Schmelzpunkts verlassen können; kleine Schwankungen in den Angaben sind zu häufig durch die Thermometer bedingt.

Auf die Bestimmung der Stellung der Amidogruppen, die in neuerer Zeit so oft besprochen worden ist, will ich mich hier nicht einlassen, da bekanntlich, wie jetzt fast

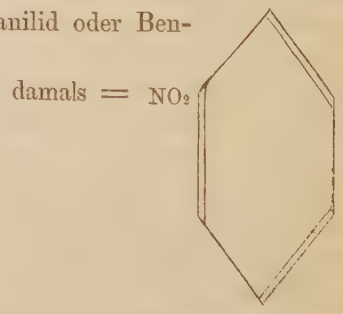
von allen Seiten zugestanden wird, ein unanfechtbarer Beweis für die Stellung der für Wasserstoff in das Benzol eintretenden Bestandtheile noch nicht zu geben ist.

Ueber die wahrscheinlichste Lage der Gruppen in den Verbindungen dieser Art findet man ausserdem sehr gründliche Angaben in der Abhandlung von Fittig, (Berl. Ber. 1874, 179.), die nur in einem zweifelhaften Puncte von der hier vertretenen Auffassung abweicht. Fittig stellt das Diamidobenzol vom Schmpt. 140° in die Metareihe, während es hier in die Parareihe gerechnet worden ist. Für die hier dargelegten Beziehungen ist dieser Punct nicht von Bedeutung.

Ich will aber daran erinnern, dass die einleitende Betrachtung zu der Abhandlung von Hübner und Retschy „über Amidobenzole" (Berl. Ber. 1873, 796) durch meine Beobachtungen gerechtfertigt wird, während die in jener Abhandlung angeführten Beobachtungen jene Betrachtung zu widerlegen schienen.

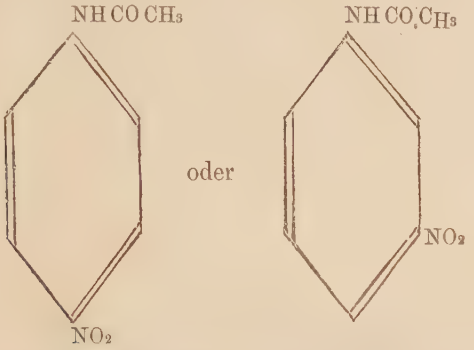
Hübner und Retschy erwarteten dieselbe Verbindung aus dem bekannten nitrirten Acetanilid oder Benzanilid, das man damals für $C_6H_4NO_2NHCOCH_3$ halten durfte und aus dem erst bromirten und dann nitrirten Acetanilid oder Benzanilid,

damals =

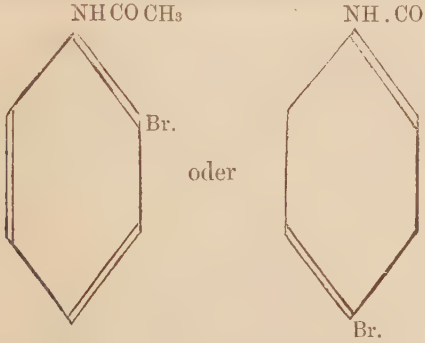


nach Vertretung des Broms durch Wasserstoff, bilden zu können. Der Versuch widersprach dieser Erwartung. Jetzt erklärt sich dieses einfach nach den im Eingang dieser Untersuchung aufgeführten Betrachtungen, indem

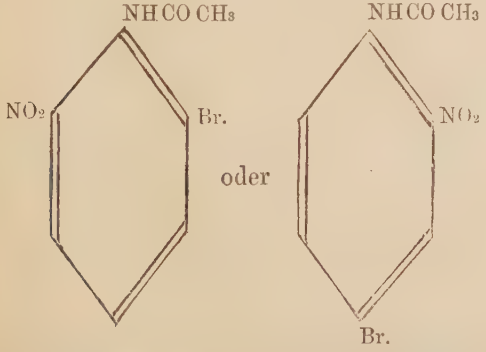
das Acet- oder Benzanilid, welches nitrirt eine hoch schmelzende Verbindung giebt, die



zu sein scheint, bromirt giebt dasselbe Acet- oder Benzanilid



und dies giebt nitrirt wahrscheinlich



wenn sich die negativen Gruppen der Acetamidogruppen überhaupt benachbart stellen.

Es muss also nach dieser Betrachtung und den neuen Beobachtungen, wenn dies Acetanilid nitrirt, amidirt und entacetylirt wird, eine andere Verbindung entstehen, als wenn es bromirt, nitrirt, amidirt, entacetylirt und entbromt wird.

Diese Annahme bestätigt der Versuch.

Desoxybenzoyldiamin.

$$C_6H_4 - NH\,N = C - C_6H_5$$

Es ist schon in der Einleitung gesagt, dass meine Untersuchungen gezeigt haben, dass die von Hübner und Retschy beobachtete Base, die ich vorläufig Desoxybenzoyldiamin nennen will, nur aus dem bei 94—95° C. schmelzenden nitrirten Benzanilid nach folgender Gleichung entstehe:

$$C_6H_4\overline{NO_2}\,NH\,\overline{CO}\,C_6H_5 + \overline{6H} = C_6H_4\,N\,.\,NH\,C\,.\,C_6H_5 + 3H_2O.$$

Diese Base wurde durch Amidiren des Orthonitrobenzanilides mittelst Zinn und Salzsäure gewonnen. Aus der durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreiten Lösung krystallisirten nach gehöriger Concentration farblose, concentrisch gruppirte Nadeln.

Aus diesem salzsauren Salz wurde die freie Base nach dem Lösen in Wasser mittelst kohlensauren Natriums als käseartiger Niederschlag abgeschieden.

Derselbe wurde in Alkohol gelöst und krystallisirte daraus in dicken, kleinen, glänzenden Tafeln, deren Schmelzpunct über 255° C. liegt.

Sie ist schwer löslich im Wasser, Benzol und Chloroform, leicht löslich in Alkohol.

Salzsaures Salz.

$C_6H_4N.NHC.C_6H_5.HCl$.

Dieses ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in farblosen, concentrisch gruppirten Nadeln. Es ist schwer löslich in Salzsäure, daher es durch dieselbe aus seiner wässerigen Lösung in Form von feinen Nadeln gefällt werden kann.

Chlorbestimmung.

0,1836 Gramm Substanz lieferten 0,1144 Gramm Chlorsilber, entsprechend 0,0283 Gr. Cl. oder 15,414 Proc.

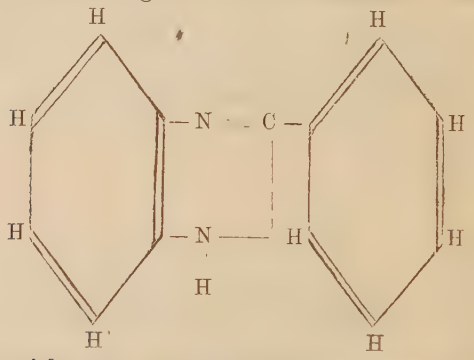
	Berechnet.			Gef.
$C_6H_4N.NHC.C_6H_5.H$	= 195	= 84,60	Proc.	—
Cl	= 35,5	= 15,40	„	15,414
	230,5	100,00		

Oxalsaures Salz.

$(C_6H_4N.NHC.C_6H_5)_2H_2C_2O_4$.

Dasselbe wurde dargestellt durch Lösen der Base in Oxalsäure. Es ist viel schwieriger löslich in Wasser als das salzsaure Salz und krystallisirt daraus in feinen, farblosen, zu kleinen Bündeln vereinigten Nadeln. Die Oxalsäure wird nur sehr locker von der Base gehalten, denn beim Erhitzen spaltet sich dieselbe ab, so dass das oxalsaure Salz stets mit freier Base verunreinigt und deshalb zur Analyse untauglich ist.

Die Constitution der ziemlich einfachen Base $C_{13}H_{10}N_2$ ist durch ihre Bildung gegeben. Der besseren Uebersicht halber füge ich die Constitutionsformel an:



Ganz sicher ist ihre Natur jedoch erst festgestellt, wenn es gelingt das nach gebrauchter Formel noch mit N verknüpfte Wasserstoffatom durch saure Gruppen aus Säurechloriden zu vertreten. Eine solche Vertretbarkeit ist wohl dem mit Stickstoff, nicht dem mit Kohlenstoff verknüpften Wasserstoffatom eigen.

Um die Imidgruppe in der Base nachzuweisen, wurde letztere mit überschüssigem Benzoylchlorid im böhmischen Rohr einen Tag auf 260° C. erhitzt. Nach dem Erkalten war der vorher weisse Inhalt schwärzlich-violett gefärbt. Er wurde in Alkohol gelöst, aus welchem eine in langen Spiessen krystallisirte Verbindung sich abschied. Die alkoholische Lösung war tief violett gefärbt.

Die Krystalle wurden in verdünnter Salzsäure gelöst und aus der roth gefärbten Lösung die Base durch Ammoniak als schön roth gefärbter, käsiger Niederschlag abgeschieden. Die überstehende Flüssigkeit war wasserhell geworden.

Der Niederschlag wurde abfiltrirt und durch Lösen in verdünnter Salzsäure in das salzsaure Salz übergeführt, welches aus Wasser in Nadeln krystallisirte.

Es wurde der Analyse unterworfen.

Chlorbestimmung.

0,2782 Gramm Substanz lieferten 0,1723 Gramm Chlorsilber = 0,042625 Gr. Cl. oder 15,32 Proc.

	Berechnet.		Gefunden.
$C_6H_4NN\text{-}C_6H_5CO$			
$\parallel$	H. = 299	= 89,36 Proc.	—
$C.C_6H_5.$			
	Cl = 35,5	= 10,64 „	15,32 Prc.
	334,5	100,00	

Diese Analyse zeigte, dass hier nicht das erwartete salzsaure Salz vorlag, sondern salzsaures Desoxybenzoyldiamin, dessen Chlorgehalt 15,40 Procent beträgt.

Das Benzoylchlorid hatte demnach entweder gar nicht eingewirkt, oder die neu entstandene Verbindung zersetzte sich schon beim Umkrystallisiren.

Es müssen spätere Versuche vorbehalten bleiben, um vielleicht bei noch stärkerem Erhitzen saure Bestandtheile oder Kohlenwasserstoffe für ein Wasserstoffatom in die Base einzuführen.

Nitrodesoxybenzoyldiamin.

$C_6H_3NO_2NNHC_6H_5C.$

Schon Retschy hatte den Versuch gemacht, die Base $C_{13}H_{10}N_2$ zu nitriren. Er giebt jedoch nur an, dass die Nitrirung schwierig zu bewerkstelligen sei.

Ich trug eine Portion der vollkommen trocknen Base in starke rauchende Salpetersäure. Sie wurde beim Umschütteln ohne jede sichtbare Reaction gelöst, ohne dass sich die Lösung im mindesten erwärmte.

Nach zweistündigem Einwirken der Säure fällte ich mit kaltem Wasser einen schwach gelblich gefärbten, flockigen Körper aus der Salpeter-Säure aus. Er wurde

abfiltrirt und mit verdünntem Ammoniak behandelt, wodurch der Körper eine tiefgelbe Farbe annahm.

Derselbe zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmpt. 145°—196° C.

Es war leicht möglich, dass das Nitroproduct mit nicht nitrirter Base verunreinigt war. Ich löste daher die durch die eingetretene Nitrogruppe nur noch schwach basische Verbindung in Eisessig und fällte den reinen Nitrokörper mit kaltem Wasser aus dieser Lösung, während die nicht nitrirte Base als essigsaures Salz in Lösung blieb und später mit kohlensaurem Natrium abgeschieden wurde.

Der Niederschlag wurde abfiltrirt, gut ausgewaschen und in Alkohol gelöst.

Aus der Lösung schied sich beim Erkalten eine gelbe, körnige Masse aus, die unter dem Mikroskop aus kleinen Nädelchen zusammengesetzt erschien. Sie zeigten den unveränderlichen Schmpt. 196° C. Die nitrirte Base ist sehr schwer löslich in Wasser, Chloroform und Aether, leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig. Sie hat noch schwach basische Eigenschaften, bildet deshalb mit starken Säuren Salze, die jedoch schon beim schwachen Erwärmen zersetzt werden.

Verbrennung.

0,1713 Gramm Substanz lieferten 0,4094 Gramm CO_2 = 0,11166 Gr. C. oder 65,207 Proc.,
0,0544 Gr. Wasser = 0,00604 Gr. H oder 3,53 Procent.

Stickstoffbestimmung.

0,2278 Gramm Substanz lieferten 35,25 CC. N. bei 743 mm. Druck und 15,5° C. = 0,040238 Gr. N. oder 17,66 Procent.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{13}	= 156 =	65,27 Proc.	65,207 Proc.
H_9	= 9 =	3,76 „	3,53 „
N_3	= 42 =	17,57 „	17,66 „
O_2	= 32 =	13,4 „	—
	239 =	100,00	

Amidodesoxybenzoyldiamin.

$C_6H_3NH_2N.NHC.C_6H_5$.

Die nitrirte Base wurde durch nascirenden Wasserstoff zu reduciren versucht. Sie wurde deshalb mit Zinn und Salzsäure behandelt. Nach einstündiger Einwirkung schieden sich beim Erkalten dichte Flocken ab, welche aus feinen Nädelchen bestanden.

Sie wurden von der Salzsäure abfiltrirt, in vielem Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die zinnfreie Lösung wurde auf dem Wasserbade stark concentrirt, wobei sich dieselbe dunkel färbte. Da jedoch das salzsaure Salz sehr leicht löslich schien, so wurde die entstandene Base mit Ammoniak ausgefällt und in das schwefelsaure Salz übergeführt, welches schwer im Wasser löslich ist. Das auskrystallisirte schwefelsaure Salz wurde im Wasser gelöst und die freie Base mit Ammoniak abgeschieden.

Dieselbe ist fast unlöslich im Wasser. Aus ihren Salzen wird sie durch kohlensaures Natrium nur unvollständig, durch Ammoniak vollständig in mikroskopischen Nädelchen gefällt. Sie ist leicht löslich in Alkohol, aus welchem sie sich in dichten, weissen Körnchen abscheidet. Ihr Schmpt. liegt über 240° C.

Die Base ist, wie sich leicht denken lässt, durch die hinzutretende Amidogruppe zweisäurig geworden.

Verbrennung.

0,2264 Gramm Substanz lieferten 0,622 Gr. CO_2 = 0,169636 Gramm C oder 74,92 Proc.,
0,1166 Gr. Wasser = 0,012955 Gr. H oder 5,72 Proc.

	Berechnet.	Gefunden.
C_{13} = 156 =	74,64 Proc.	74,92 Proc.
H_{11} = 11 =	5,26 „	5,72 „
N_3 = 42 =	20,09 „	—
209 =	99,99	

Schwefelsaures Salz.

$C_6H_3NH_2N.NHC.C_6H_5.H_2SO_4$.

Es ist schwer löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus in farblosen, breiten Nädelchen. Ziemlich leicht löslich in nicht zu verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure.

Schwefelsäurebestimmung.

Beim Trocknen des Salzes bei 130° C. färbte sich dasselbe gelb. Es ist in diesem Zustande sehr hygroscopisch, was man beim Wägen deutlich wahrnehmen kann.

I. Analyse:

0,4172 Gramm bei 130° getrockneten Salzes lieferten 0,2962 Gr. $BaSO_4$ = 0,1246 Gramm H_2SO_4 = 29,86 Procent.

II. Analyse:

0,3394 Gramm über Schwefelsäure getrockneten Salzes lieferten 0,228 Gr. $BaSO_4$ = 0,0959 Gr. H_2SO_4 oder 28,26 Procent.

	Berechnet.	Gefunden.
$C_{13}H_{11}N_3$ = 209 =	68,08 Proc.	—
H_2SO_4 = 98 =	31,92 „	I = 29,86 Proc. II = 28,26 „
307	100,00.	

Ich glaubte nach diesen Analysen ein wasserhaltiges Salz vor mir zu haben und suchte deshalb den Krystallwassergehalt zu bestimmen, indem ich bei 150° C. trocknete.

Nachdem durch diese Temperatur eine fast auf zwei Molecüle berechenbare Menge Wasser vertrieben war, zersetzte sich das Salz bei längerem Trocknen.

Diese Bemerkung, sowie die durch die Analyse gefundenen Zahlen veranlassen mich, für das lufttrockene Salz zwei Molecüle Krystallwasser anzunehmen, von welchen erst ein Molecül bei 130° C. fortgeht, wie die folgenden Berechnungen zeigen.

I. Analyse.

Berechnet.		Gefunden.
$C_{13} H_{11} N_3 . + H_2 O$ = 227 =	69,90 Proc.	—
$H_2 SO_4$ = 98 =	30,10 „	29,86 Proc.
325	100,00	

II. Analyse.

Berechnet.		Gefunden.
$C_{13} H_{11} N_3 + 2H_2 O$ = 245 =	71,43 Proc.	—
$H_2 SO_4$ = 98 =	28,57 „	28,26 Proc.
343	100,00 „	

Salzsaures Salz.

$C_6 H_3 NH_2 N . NHC . C_6 H_5 . 2HCl.$

Dasselbe ist sehr leicht löslich in Wasser, aus welchem es in farblosen Blättchen krystallisirt. Concentrirte Salzsäure bewirkt in nicht zu verdünnten Lösungen sofort einen weissen Niederschlag von mikroscopischen Blättchen.

Chlorbestimmung.

0,8121 Gramm bei 105° getrockneten Salzes lieferten 0,8162 Gr. Chlorsilber = 0,201917 Gr. Cl. oder 24,86 Proc.

	Berechnet.		Gefunden.
$C_{13} H_{11} N_3 . H_2$	= 211 =	74,83 Proc.	—
Cl_2	= 71 =	25,17 „	24,86 Proc.
	282	100,00	

Salpetersaures Salz.

$C_6 H_3 NH_2 N . NH C . C_6 H_5 2HNO_3$.

Dasselbe ist leicht löslich im Wasser und krystallisirt daraus in kleinen, etwas bräunlich gefärbten Nädelchen.

Stickstoffbestimmung.

0,1349 Gramm lufttrockenen Salzes lieferten 24,5 CC. N. bei 21° C. und 744 mm. Druck, = 0,0274 Gr. N oder 20,31 Proc.

	Berechnet.		Gefunden.
$C_{13} H_{13} O_6$	= 265 =	79,11 Proc.	—
N_5	= 70 =	20,89 „	20,31
	335	100,00	

Ich habe diese Base genauer untersucht, da wir die Natur solcher, aus zwei durch Stickstoff dicht verbundenen Kohlenwasserstoffen gebildeten Verbindungen noch nicht kennen und sie wahrscheinlich den Ausgangspunct für eine grosse Anzahl von eigenthümlichen Verbindungen bilden werden.